

<b>2000-024609/03</b>	A41 E17	<b>DEGS 1998.05.20</b> *DE 19822598-A1 1998.05.20 1998-1022598(+1998DE-1022598) (1999.11.25) C07C 47/052	A(1-E9) E(10-D1C)
<b>Formaldehyde production by dehydrogenation of methanol</b> <b>C2000-006347</b>	Addnl. Data: RUF S, EMIG G, SAUER J, VON HIPPEL L, HUTHMACHER K, VANHEERTUM R	<p><b>NOVELTY</b> In formaldehyde production by dehydrogenation of methanol at 650-1,050 °C in the absence of oxygen, reaction is carried out in the presence of a gaseous compound (I) of an alkali(ne earth) element, copper, zinc or tin.</p> <p><b>USE</b> None given.</p>	<p><b>EXAMPLE</b> A 0.3 wt. % solution of sodium methylate in methanol was sprayed into a reaction zone with nitrogen, so that the methanol concentration was 13 mol. %. The reaction zone was heated to 700 °C. The methanol conversion was 44.6% and the selectivity to formaldehyde was 98.9%.</p>
			<p><b>TECHNOLOGY FOCUS</b> Organic Chemistry - Preferred Process: Solutions containing 0.03-30, especially 0.03-15 wt. % (I) are used. Reaction is carried out at 700-900 °C. (4pp0016DwgNo.0/0)</p>
			DE 19822598-A



⑯ BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT

⑯ Offenlegungsschrift  
⑯ DE 198 22 598 A 1

⑯ Int. Cl. 6:  
**C 07 C 47/052**  
// B01J 31/02,31/04,  
27/232,23/02,  
23/72(B01J 23/06,  
103:20)B01J 23/14

⑯ Aktenzeichen: 198 22 598.9  
⑯ Anmeldetag: 20. 5. 98  
⑯ Offenlegungstag: 25. 11. 99

⑯ Anmelder:  
Degussa-Hüls AG, 60311 Frankfurt, DE

⑯ Erfinder:  
Ruf, Steffen, Dr., 65936 Frankfurt, DE; Emig,  
Gerhard, Prof. Dr., 91058 Erlangen, DE; Sauer, Jörg,  
Dr., 63517 Rodenbach, DE; Hippel, Lukas von, Dr.,  
63755 Alzenau, DE; Huthmacher, Klaus, Dr., 63571  
Gelnhausen, DE; Vanheertum, Rudolf, Dr., 63796  
Kahl, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑯ Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd II  
⑯ Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von  
Formaldehyd durch Dehydrierung von Methanol in Ge-  
genwart von gasförmigen Verbindungen der Alkali- oder  
Erdalkalielelemente, Kupfer, Zink oder Zinn.

# DE 198 22 598 A 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Dehydrierung von Methanol in Gegenwart eines gasförmigen Katalysators.

Aus dem Stand der Technik sind vor allem Verfahren bekannt, die in Gegenwart fester heterogener Katalysatoren ablaufen. Dazu zählen die EP-B 0 405 486, in der Silikatkatalysatoren beschrieben werden, und die EP-B 0 405 348, gemäß der man Methanol in Gegenwart eines festen Katalysators auf Erdalkalialuminat unter Sauerstoffausschluß dehydriert.

Bei den heterogen katalysierten Umsetzungen wird der Katalysator jedoch im Laufe der Zeit mehr oder weniger schnell deaktiviert und muß daher ausgetauscht werden. Dies ist mit Produktionsunterbrechungen, Zwangsanfall an verbrauchtem Katalysator bzw. der Aufarbeitung dieses Katalysators verbunden.

Aus der nicht vorveröffentlichten DE 196 44 188.9 ist ein Verfahren bekannt, bei dem man metallisches Natrium verdampft und die Dehydrierung in Gegenwart des gasförmig vorliegenden Metalls durchführt.

Aufgabe der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd, für das man keinen festen Katalysator oder die Verdampfung von elementarem Natrium mit der damit jeweils verbundenen Problematik benötigt, und das trotzdem mit einer hohen Selektivität und einem hohen Umsatz abläuft.

Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Dehydrierung von Methanol bei einer Temperatur von 650°C bis 1050°C unter Sauerstoffausschluß, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man die Reaktion in Gegenwart einer Verbindung von Alkali- oder Erdalkalielementen, Kupfer, Zink oder Zinn in der Gasphase durchführt.

Die Alkali- und Erdalkaliverbindungen setzt man bevorzugt in Form methanolischer Lösungen ein. Besonders bevorzugt sind Alkaliverbindungen.

Als Verbindungen der genannten Elemente werden insbesondere

- a) Alkoholate, insbesondere Methanolate oder Ethanolate, aber auch
- b) Acetate, Formiate oder Oxalate,
- c) Carbonate oder in weiteren Ausführungsformen
- d) Hydroxide

verwendet.

Die Lösungen werden bevorzugt verdampft und verdünnt mit einem Inertgas, insbesondere Stickstoff, in die Reaktionszone geleitet. In einer bevorzugten Ausführungsform liegt die Summe der Mengen von eingesetzter Verbindung und Methanol bei 1 bis 30 mol% in dem Inertgas.

Es sind jedoch auch höhere Konzentrationen machbar.

In den eingesetzten Lösungen beläuft sich die Konzentration der genannten Verbindungen auf 0,03 bis 25 Gew.-%, insbesondere 0,03 bis 15 Gew.-%, bevorzugt 0,03 bis 3 Gew.-%.

Bei Erhöhung des Molenbruchs von Methanol im Eingangsstrom fällt der Umsatzgrad von Methanol, während die tatsächlich umgesetzte Menge (repräsentiert durch das Produkt aus Molenbruch und Umsatzgrad) steigt.

Einen entscheidenden Einfluß auf den Umsatzgrad von Methanol hat ebenfalls die Strömungsgeschwindigkeit. Die Verkleinerung um 25% von 1,0 m/s auf 0,75 m/s führt zur Verdopplung des Umsatzgrades bei hoher Selektivität. Die Erhöhung der Reaktortemperatur führt gleichermaßen zu einem höheren Umsatzgrad an Methanol.

Im Vergleich zu den Ergebnissen mit elementarem Natrium als Katalysator ist die Selektivität von Formaldehyd bei der Dosierung von zum Beispiel Natriummethylat bei vergleichbaren Reaktionsbedingungen, insbesondere bei ähnlichen Umsatzgraden, höher. Sie lag während der durchgeführten Messungen immer über 93%. Während sich im Falle von Natrium als Katalysator – bedingt durch den Versuchsaufbau – ein starker Konzentrationsgradient am Ort der Vermischung von Natrium und Methanol einstellt, liegt der Katalysator erfundungsgemäß bereits vor dem Reaktor mit dem Methanol gut durchgemischt vor. Durch die homogene Verteilung werden die Nebenreaktionen stärker unterdrückt, so daß die Selektivität von Formaldehyd nochmals gesteigert werden kann.

Die Reaktionstemperaturen bei der Dehydrierung des Methanols belaufen sich allgemein auf 650°C bis 1050°C, vorzugsweise 700°C bis 920°C.

Der beim Verfahren herrschende Druck ist nicht kritisch. Wesentlich ist nur die Bedingung, daß die Reaktion in der Gasphase abläuft.

Das erfundungsgemäße Verfahren kann diskontinuierlich, vorzugsweise jedoch kontinuierlich, durchgeführt werden.

Es liefert einen wasserfreien Formaldehyd mit guter Selektivität und Ausbeute.

Die Ergebnisse des erfundungsgemäßen Verfahrens zeigen, daß es gelingt, mit der Dosierung von Verbindungen ein besseres Ergebnis zu erzielen als bei Verdampfen der Elemente wie zum Beispiel Natrium.

## Versuchsdurchführung

Eine der als Katalysator genannten Verbindungen wird in Methanol gelöst und über eine Kapillare in das geheizte Reaktionsrohr gefördert. Das Reaktionsrohr besteht aus einem Keramikrohr (Aluminimumoxid-Keramik) mit einem Innendurchmesser von 8 mm. Das Reaktionsrohr wird senkrecht in einem elektrisch beheizten Ofen befestigt, in dem eine 450 mm lange Zone isotherm auf der vorgegebenen Reaktionstemperatur gehalten werden kann. Die Kapillare wird von oben so in das Reaktionsrohr eingeführt, daß das Ende der Kapillare bis zum Beginn der isotherm geheizten Zone reicht.

Beim Betrieb des Versuchsaufbaus ist darauf zu achten, daß die in der Kapillare strömende Flüssigkeit beim Verdüsen in die auf Reaktionstemperatur geheizte Zone verdampft wird, da es beim Verdampfen innerhalb der Kapillare zum Verstopfen der Kapillare kommt. Durch ein Thermelement, das durch die Kapillare bis zu deren Ende geführt ist, kann die Temperatur in der Verdampfungszone kontrolliert werden. Ein Verdampfen innerhalb der Kapillare kann dadurch ausgeschlossen werden.

# DE 198 22 598 A 1

Die Kapillare wird von außen mit einem Gasstrom umspült, um die Temperatur in der Kapillare möglichst niedrig zu halten.

Die nach der Reaktionszone erhaltenen Produkte werden auf eine Temperatur von 160°C abgekühlt. Die Zusammensetzung des Produktgases wird mit Hilfe eines on-line geschalteten Gaschromatographen ermittelt. Aus der Zusammensetzung der Produktgase wird der Umsatz von Methanol nach folgender Formel berechnet:

$$X_{\text{CH}_3\text{OH}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^0}$$

Die Selektivität zu Formaldehyd wird nach folgender Formel berechnet:

$$S_{\text{CH}_2\text{O}} = \frac{\dot{n}_{\text{CH}_2\text{O}}}{\dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}^0 - \dot{n}_{\text{CH}_3\text{OH}}}$$

## Beispiel 1

Natriummethylat (Merck KGaA) wird mit Methanol auf eine Konzentration von 0.3% w/w verdünnt. Mit Hilfe einer Dosierpumpe wird die verdünnte Lösung von Natriummethylat in der Reaktionszone verdüst. Die Kapillare wird dabei mit einem Stickstoffstrom umströmt. In der Reaktionszone ergibt sich aus dem Verhältnis der beiden Ströme eine Methanolkonzentration von 13 mol%. Die Reaktionszone wird auf eine Temperatur von 700°C geheizt. Am Reaktorende wird nach Abkühlung der Reaktionsgase ein Umsatz von Methanol von 44.6% gemessen. Dabei wird eine Formaldehyd-Selektivität von 98.9% erreicht.

## Beispiel 2 bis 6

Die Ergebnisse der Versuche 2 bis 6 sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

	$T_R$ [K]	$W_{\text{NaOCH}_3}$ [% w/w]	$u$ [m/s]	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [mol%]	$X_{\text{CH}_3\text{OH}}$ [%]	$S_{\text{CH}_2\text{O}}$ [%]
1	973	1,00	0,30	13,1	44,6	98,6
2	973	0,75	0,06	19,1	28,3	93,4
3	973	1,00	0,04	11,5	17,9	98,3
4	973	0,75	0,03	15,8	14,3	100
5	1023	1,5	0,03	11,3	15,8	99,2
6	1023	1,5	0,03	11,7	36,7	96,4

## Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von Formaldehyd durch Dehydrierung von Methanol bei einer Temperatur von 650°C bis 1050°C unter Sauerstoffausschluß, dadurch gekennzeichnet, daß man die Reaktion in Gegenwart einer gasförmigen Verbindung der Alkali- oder Erdalkalielelemente, Kupfer, Zink oder Zinn durchführt.
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man als Verbindungen der genannten Elemente
  - a) Alkoholate, insbesondere Methanolate oder Ethanolate,
  - b) Acetate, Formiate oder Oxalate,
  - c) Carbonate oder
  - d) Hydroxide
 einsetzt.
3. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß man Lösungen einsetzt, die 0,03 bis

# DE 198 22 598 A 1

30 Gew.-% der genannten Verbindungen enthalten.

4. Verfahren gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Lösungen 0,03 bis 15 Gew.-% der genannten Verbindungen enthalten.

5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man die Umsetzung bei 700°C bis 900°C durchführt.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65